

**Mixtures for use in organic electronic devices of simplified layer structure comprise matrix materials (some of which in e.g. (hetero)aromatic ketone form are new) and emitters containing an element of atomic number above 20**

**Patent number:** DE10355358  
**Publication date:** 2005-07-07  
**Inventor:** GERHARD ANJA (DE); VESTWEBER HORST (DE);  
 STOESEL PHILIPP (DE)  
**Applicant:** COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE)  
**Classification:**  
**- international:** C07C49/223; C07C49/417; C07C49/67; C07C49/675;  
 C07C49/697; C07C49/784; C07C49/792; C07C49/796;  
 C07C49/798; C07C49/813; C07C49/84; C07C50/02;  
 C07C251/24; C07C325/02; C07D251/20; H01L51/30;  
 C07C49/00; C07C50/00; C07C251/00; C07C325/00;  
 C07D251/00; H01L51/05; (IPC1-7): C09K11/06;  
 H01L51/30  
**- european:** C07C49/223; C07C49/417; C07C49/67; C07C49/675;  
 C07C49/697; C07C49/784; C07C49/792; C07C49/796;  
 C07C49/798; C07C49/813; C07C49/84; C07C50/02;  
 C07C251/24; C07C325/02; C07D251/20; H01L51/30H4  
**Application number:** DE20031055358 20031125  
**Priority number(s):** DE20031055358 20031125

**Report a data error here**

**Abstract of DE10355358**

A mixture contains a matrix material containing specified units; and a material which is capable of emission and which contains an element of atomic number above 20. - A mixture contains - (a) a matrix material containing units of formula C:Q where Q = a non-bonding electron pair comprising O, S, Se or N; and - (b) a material which is capable of emission and which contains an element of atomic number above 20. - An INDEPENDENT CLAIM is also included for novel aromatic or heteroaromatic compounds of formulae (10a)-(15). - Z = CR1 or N; - Y = N; - R1 - R3 which must be different from each other = (a) H, CN, optionally cyclic 1-40C alkyl, alkoxy or alkylamino optionally with one or more non-adjacent -CH2- groups replaced by -R4C=CR4-, -C triple bond C-, C=O, C=S, C=Se, C=NR4, -O-, -S-, -NR5- or -CONR6- and optionally with one or more H replaced by F, Cl, Br or I or (b) a 1-40C (hetero)aromatic system optionally with one or more H replaced by F, Cl, Br or I and optionally substituted by one or more non-aromatic residue R1 where one or more R1 and/or R1, R2 are on the same or different rings or stretch between a mono and poly-cyclic aliphatic or aromatic ring system; and - R4 - R6 = H or 1-20C aliphatic or aromatic hydrocarbon; - Ar = a 2-40C (hetero)aromatic system optionally with one or more H replaced by F, Cl, Br or I and optionally substituted with one or more non-aromatic residue R1 as per (b) above; - n = 0 or 1; - E = C or N; - R7 = (a) 1-40C alkyl, alkoxy or alkylamino optionally with one or more non-adjacent -CH2- groups replaced by -R4C=CR4-, -C=C-, C=O, C=S, C=Se, C=NR4, -O-, -S-, -NR4- or -CONR4-; (b) an aromatic group optionally substituted by halogen, alkyl, -CF3, -OH, -SH, -S-alkyl, alkoxy, -NO2, -CN, -COOH, -COOAlkyl, -NH2, -Nalkyl, benzyl or benzoyl; or (c) a 2-40C large aromatic system optionally with one or more H replaced by F, Cl, Br or I and optionally substituted by one or more non-aromatic residue where several R1 can stretch to a further mono- or poly-cyclic aliphatic or aromatic ring system; - A1 - A3 = R8 or CO-R7 when X = C or a free electron pair when X = N; - R8 = (a) H, F, Cl, Br, I, CN, NO2, an optionally cyclic 1-40C alkyl optionally with one or more non-adjacent -CH2- groups replaced by -R4C=CR4-, -C equivalent to C-, C=O, C=S, C=Se, C=NR4, -O-, -S-, -NR4- or -CONR4- and optionally with one or more H replaced by F, Cl, Br or I or (b) a 1-40C (hetero)aromatic system optionally with one or more H replaced by F, Cl, Br

THIS PAGE BLANK (USPTO)

or I and optionally substituted by one or more non-aromatic residue R1 where one or more R1 and/or R1/R4 are on the same or different rings or stretch between mono and poly-cyclic aliphatic or aromatic ring system; and - with the provisos that for compound of formula (10a) only the following combinations hold : (i) when R7 = alkyl without an alpha -H atom then Z, E and A1 - A3 can any of the given definitions; (ii) when R7 = an aromatic group and at least 1 Z = N or CR1 with R1 not = H then E and A1 - A3 can be any of the given definitions; (iii) when R7 = an aromatic group, all Z's = CH and at least E = N then A1 - A3 can any of the given definitions; (iv) when R7 = an aromatic group, all Z's = CH and all E's = C then at least one of A1 - A3 = R8 other than alkyl and the other two can be any of the given definitions; (v) when R7 = an aromatic group, all Z's = CH, all E's = C and both A1 and A2 are as per the definitions with one other than H then A3 = CO- R7; and (vi) when R7 = a large aromatic group such as fluorene, spirobifluorene or triarylamine then Z, E and A1 - A3 are as per the definitions.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (CCTO)



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 55 358 A1 2005.07.07**

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 55 358.4**  
(22) Anmeldetag: **25.11.2003**  
(43) Offenlegungstag: **07.07.2005**

(51) Int Cl.7: **C09K 11/06**  
**H01L 51/30**

(71) Anmelder:  
**Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929  
Frankfurt, DE**

(72) Erfinder:  
**Gerhard, Anja, Dr., 97209 Veitshöchheim, DE;  
Vestweber, Horst, Dr., 34630 Gilserberg, DE;  
Stößel, Philipp, Dr., 65929 Frankfurt, DE**

(74) Vertreter:  
**Luderschmidt, Schüler & Partner, Patentanwälte,  
65929 Frankfurt**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mischungen von organischen zur Emission befähigten Halbleiter und Matrixmaterialien, deren Verwendung und Elektronikbauteile enthaltend dieses**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige Materialmischungen aus mindestens zwei Substanzen, wobei die eine als Matrixmaterial dient und die andere ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial ist und welches mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält, und deren Verwendung in organischen elektronischen Bauteilen wie Elektrolumineszenzelementen und Displays.

## Beschreibung

**[0001]** Mischungen von organischen zur Emission befähigten Halbleitern und Matrixmaterialien, deren Verwendung und Elektronikbauteile enthaltend dieses

**[0002]** Die vorliegende Erfindung beschreibt die Verwendung neuer Materialien und Materialmischungen in organischen elektronischen Bauteilen wie Elektrolumineszenzelementen und deren Verwendung in darauf basierenden Displays.

## Stand der Technik

**[0003]** In einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet.

**[0004]** So finden schon seit etlichen Jahren lichtensitive organische Materialien (z. B. Phthalocyanine) sowie organische Ladungstransportmaterialien (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten.

**[0005]** Der Einsatz spezieller halbleitender organischer Verbindungen, die zum Teil auch zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenz-vorrichtungen. Deren Einzelbauteile, die Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs), besitzen ein sehr breites Anwendungsspektrum als:

1. weiße oder farbige Hinterleuchtungen für monochrome oder mehrfarbige Anzeigeelemente (wie z. B. im Taschenrechner, für Mobiltelefone und andere tragbare Anwendungen),
2. großflächige Anzeigen (wie z. B. Verkehrsschilder, Plakate und andere Anwendungen),
3. Beleuchtungselemente in allen Farben und Formen,
4. monochrome oder vollfarbige Passiv-Matrix-Displays für tragbare Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Camcorder und andere Anwendungen),
5. vollfarbige, großflächige, hochauflösende Aktiv-Matrix-Displays für verschiedenste Anwendungen (wie z. B. Mobiltelefone, PDAs, Laptops, Fernseher und andere Anwendungen).

**[0006]** Bei diesen Anwendungen ist die Entwicklung teilweise bereits sehr weit fortgeschritten, dennoch besteht immer noch großer Bedarf an technischen Verbesserungen.

**[0007]** Für einfachere OLEDs enthaltende Vorrichtungen ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die im Markt erhältlichen Autoradios der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "Organischem Display" belegen. Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. So ist v. a. die OPERATIVE LEBENSDAUER von OLEDs immer noch gering, so daß bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden können.
2. Die Effizienzen von OLEDs sind zwar akzeptabel, aber auch hier sind – gerade für tragbare Anwendungen ("portable applications") – immer noch Verbesserungen erwünscht.
3. Die Farbkoordinaten von OLEDs, speziell im Roten, sind nicht gut genug. Besonders die Kombination von guten Farbkoordinaten mit hoher Effizienz muß noch verbessert werden.
4. Die Alterungsprozesse gehen i. d. R. mit einem Anstieg der Spannung einher. Dieser Effekt macht spannungsgetriebene organische Elektrolumineszenz-vorrichtungen, z. B. Displays oder Anzeige-Elemente, schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgetriebene Ansteuerung ist aber gerade in diesem Fall aufwendiger und teurer.
5. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden OLEDs recht hoch und muß daher verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen von großer Bedeutung.
6. Der benötigte Betriebsstrom ist ebenfalls in den letzten Jahren verringert worden, muß aber noch weiter verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen besonders wichtig.
7. Durch die Vielfalt an Schichten ist der Aufbau der OLEDs komplex und technologisch sehr aufwendig. Daher wäre es wünschenswert, OLEDs mit einem einfacheren Schichtaufbau, der weniger Schichten benötigt, mit weiterhin guten Eigenschaften realisieren zu können.

**[0008]** Die oben unter 1. bis 7. genannten Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs

notwendig.

**[0009]** Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

**[0010]** Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt zum einen stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

**[0011]** Der allgemeine Aufbau von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 sowie EP 01202358 beschrieben.

**[0012]** Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Druckmethoden aufeinander aufgebracht werden. Diese Schichten sind im einzelnen:

1. Eine Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststofffolien).
2. Eine transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Eine Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf der Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin (PANI) oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT).
4. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL): üblicherweise auf der Basis von Triarylamin-Derivaten z. B. 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (NPB) als zweite Lochtransportschicht.
5. Eine oder mehrere Emissions-Schichten (Emission Layer = EML): diese Schicht (bzw. Schichten) kann teilweise mit den Schichten 4 bis 8 zusammenfallen, besteht aber üblicherweise aus mit Fluoreszenzfarbstoffen, z. B. N,N'-Diphenyl-quinacridone (QA), oder Phosphoreszenzfarbstoffen, z. B. Tris(2-phenylpyridyl)-iridium ( $\text{Ir(PPy)}_3$ ) oder Tris(2-benzothiophenyl-pyridyl)-iridium ( $\text{Ir(BTP)}_3$ ), dotierten Matrixmaterialien, wie 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP). Die Emissions-Schicht kann aber auch aus Polymeren, Mischungen von Polymeren, Mischungen von Polymeren und niedermolekularen Verbindungen oder Mischungen verschiedener niedermolekularer Verbindungen bestehen.
6. Eine Lochblockier-Schicht (Hole-Blocking-Layer = HBL): diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 7 und 8 zusammenfallen. Sie besteht üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-chinolinolato)-(4-phenyl-phenolato)-aluminium(III) (BALq).
7. Eine Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): meist auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxychinolinat ( $\text{AlQ}_3$ ).
8. Eine Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): diese Schicht kann teilweise mit Schicht 4, 5, 6 und 7 zusammenfallen, bzw. es wird ein kleiner Teil der Kathode speziell behandelt bzw. speziell abgeschieden.
9. Eine weitere Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): eine dünne Schicht bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B.  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaF}$ .
10. Eine Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsarbeit verwendet, so z. B. Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In, Mg/Ag.

**[0013]** Diese ganze Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt. Das Gleiche gilt auch für sogenannte invertierte Strukturen, bei denen das Licht aus der Kathode ausgekoppelt wird. Bei diesen invertierten OLEDs besteht die Anode z. B. aus Al/Ni/Ni-Ox oder Al/Pt/PtOx oder anderen Metall/Metalloxid-Kombinationen, die ein HOMO größer 5 eV besitzen. Die Kathode besteht dabei aus den gleichen Materialien, die in Punkt 9 und 10 beschrieben sind, mit dem Unterschied, daß das Metall, wie z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In usw., sehr dünn und damit transparent ist. Die Schichtdicke liegt unter 50 nm, besser unter 30 nm, noch besser unter 10 nm. Auf diese transparente Kathode kann noch ein weiteres transparentes Material aufgebracht werden, z. B. ITO (Indium-Zinn-Oxid), IZO (Indium-Zink-Oxid) usw.

**[0014]** Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, bei denen die Emissionsschicht (EML) aus mehr als einer Substanz besteht, sind schon seit längerem bekannt.

**[0015]** Im oben genannten Aufbau kommt dem Matrixmaterial der Emissions-Schicht (EML) eine besondere Rolle zu. Das Matrixmaterial muß den Ladungstransport von Löchern und Elektronen ermöglichen oder verbessern und/oder die Ladungsträgerrekombination ermöglichen oder verbessern und gegebenenfalls die bei der Rekombination entstehende Energie auf den Emitter übertragen.

**[0016]** Diese Aufgabe wird bei den Elektrolumineszenzvorrichtungen auf Basis phosphoreszierender Emitter bislang von Matrixmaterialien, die Carbazol-Einheiten enthalten, übernommen.

**[0017]** Matrixmaterialien, die Carbazol-Einheiten, wie z. B. das häufig verwendete 4,4'-Bis-(N-carbazol-yl)-biphenyl (CBP), enthalten, haben in der Praxis jedoch einige Nachteile. Diese sind unter anderem in der oftmals kurzen bis sehr kurzen Lebensdauer der mit ihnen hergestellten Devices und den häufig hohen Betriebsspannungen, die zu geringen Leistungseffizienzen führen, zu sehen. Des weiteren hat sich gezeigt, daß aus energetischen Gründen CBP für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen ungeeignet ist, was in einer schlechten Effizienz resultiert. Außerdem ist der Aufbau der Devices sehr komplex, wenn CBP als Matrixmaterial verwendet wird, da zusätzlich eine Lochblockierschicht und eine Elektronentransportschicht verwendet werden müssen. Werden diese zusätzlichen Schichten nicht verwendet, wie z. B. von Adachi et al. (Organic Electronics 2001, 2, 37) beschrieben, so beobachtet man zwar gute Effizienzen, aber nur bei extrem geringen Helligkeiten, während die Effizienz bei höherer Helligkeit, wie sie für die Anwendung nötig ist, um mehr als eine Größenordnung geringer ist. So werden für hohe Helligkeit hohe Spannungen benötigt, so daß hier die Leistungseffizienz sehr niedrig ist, was insbesondere für Passiv-Matrix-Anwendungen ungeeignet ist.

#### Aufgabenstellung

**[0018]** Es wurde nun überraschend gefunden, daß die Verwendung bestimmter Matrixmaterialien in Kombination mit bestimmten Emittlern zu deutlichen Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere in Bezug auf die Effizienz und in Kombination mit einer stark erhöhten Lebensdauer, führen. Zudem ist mit diesen Matrixmaterialien ein deutlich vereinfachter Schichtaufbau der OLED möglich, da weder eine separate Lochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransport- und/oder Elektroneninjectionsschicht verwendet werden muß.

**[0019]** Die Verwendung der nachfolgend beschriebenen Matrixmaterialien in OLEDs, die phosphoreszierende Emitter enthalten, ist ebenso neu wie die zugrundeliegende Mischung.

#### Stand der Technik

**[0020]** Die Verwendung analoger Materialien in einfachen Devices, als Emissionsmaterialien selbst oder als Materialien in der Emissionsschicht in Kombination mit fluoreszierenden Emittlern ist vereinzelt schon in der Literatur beschrieben worden (s. z. B.: JP 06192654 A2 19940712), jedoch sind die damit erreichten Kenndaten, insbesondere die Effizienzen und Betriebsspannungen, unbefriedigend.

**[0021]** Die nachfolgend beschriebene Erfindung wird von den oben genannten Beschreibungen nicht neuheitsschädlich berührt, da die Verwendung der nachfolgend beschriebenen Matrixmaterialien in OLEDs in Kombination mit phosphoreszierenden Emitter neu ist.

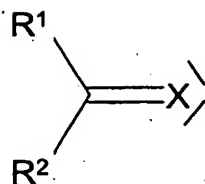
**[0022]** Gegenstand der Erfindung sind deshalb Mischungen enthaltend

- mindestens ein Matrixmaterial A, welches eine Struktureinheit der Form  $C=X$  bzw.  $C=Y$  enthält, bei dem X bzw. Y mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, X für das Element O, S oder Se und Y für das Element N steht, und welche gegebenenfalls auch glasartige Schichten bilden kann, und
- mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial B, welches eine Verbindung ist, die bei geeigneter Anregung Licht emittiert und mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.

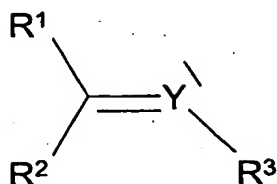
**[0023]** Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mischungen um solche, die mindestens ein Matrixmaterial A enthalten, bei denen A eine Verbindung ist, welche eine Struktureinheit der Form  $C=X$  bzw.  $C=Y$  enthält, dadurch gekennzeichnet, daß X bzw. Y mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, X für das Element O, S oder Se und Y für das Element N steht und die Glastemperatur  $T_g$  der Reinsubstanz A größer 70 °C ist.

**[0024]** Die oben beschriebenen Mischungen enthalten bevorzugt als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2) und/oder Formel (3)

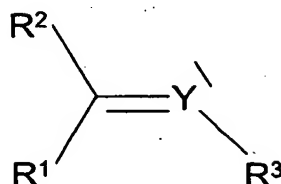




Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

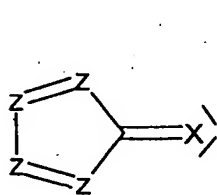
X O, S oder Se;

Y N;

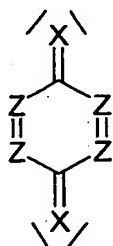
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -HC=CH-, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>4</sup>, -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>- oder -CONR<sup>6</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können; oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R<sup>1</sup> und/oder R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können; mit der Maßgabe das R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup> ungleich Wasserstoff ist;

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

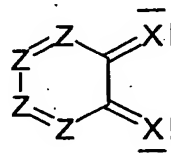
[0025] Ebenso bevorzugt sind Mischungen, die als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (4) bis (9),



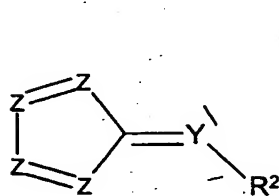
Formel (4)



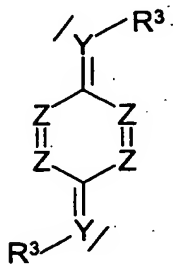
Formel (6)



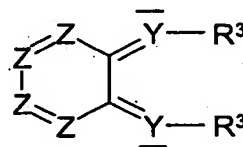
Formel (8)



Formel (5)



Formel (7)



Formel (9)

wobei die Symbole X, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die unter den Formeln (1) bis (3) genannten Bedeutungen haben, und

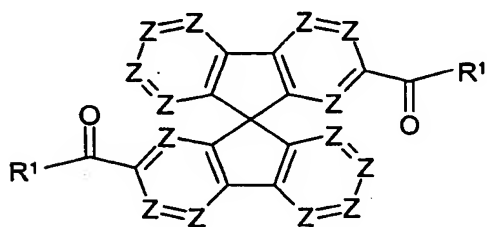
Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR<sup>1</sup> oder N ist, enthalten.

[0026] Besonders bevorzugt sind organische Mischungen, die eines der oben durch Formel (1) bis (9) beschriebenen Matrixmaterialien A enthalten, bei welchem X O und S;

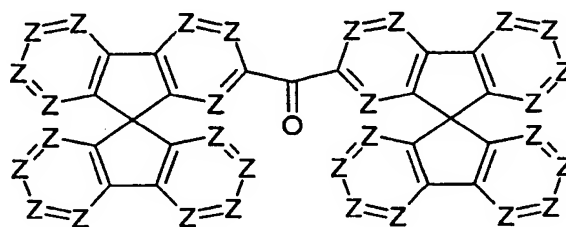
Y N;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{HC}=\text{CH}-$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{Se}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^4$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^5$ - oder  $-\text{CONR}^5$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten  $R^1$  und/oder  $R^2$ , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;  
 $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  gleich oder verschieden sind und für H oder einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht, ist.

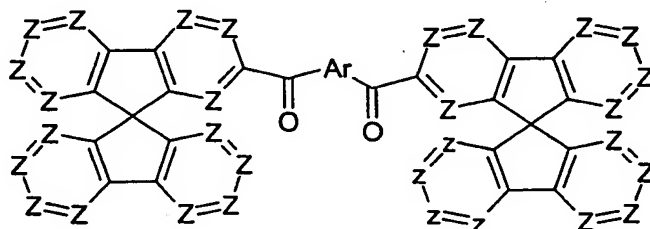
**[0027]** Ebenfalls bevorzugt sind Mischungen, die als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung der Formel (10) bis (15)



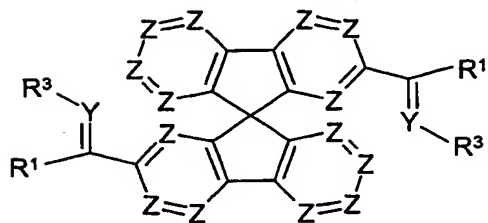
Formel (10)



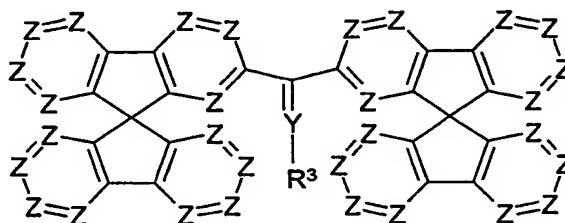
Formel (11)



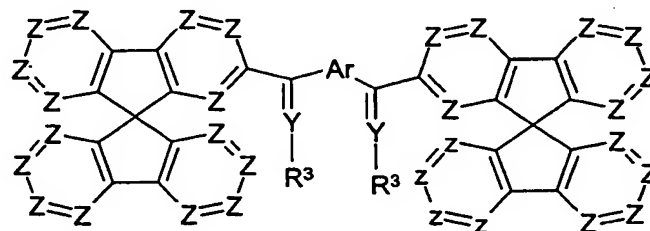
Formel (12)



Formel (13)



Formel (14)



Formel (15)

enthalten, wobei

Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $\text{CR}^1$  oder N ist;

Y bei jedem Auftreten für N steht;

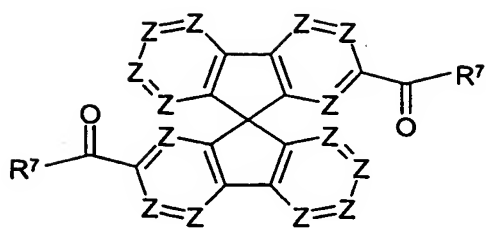
Ar eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 40 C-Atomen ist, vorzugsweise mit 4 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten  $R^1$ , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

$R^1$ ,  $R^3$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, CN, Br, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-NC=CH-$ ,  $C=O$ ,  $C=S$ ,  $C=Se$ ,  $C=NR^4$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$  oder  $-CONR^6-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten  $R^1$ , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

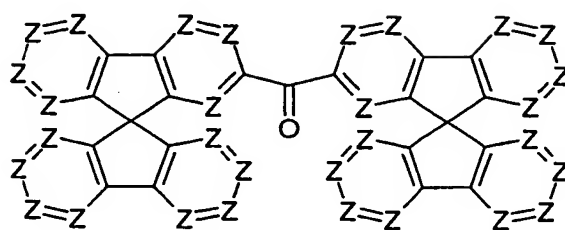
$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist.

**[0028]** Die Bevorzugung dieser Materialien ist insbesondere durch ihre hohen Glasübergangstemperaturen begründet. Diese liegen je nach Substitutionsmuster typischerweise über 70 °C und meist oberhalb von 100 °C.

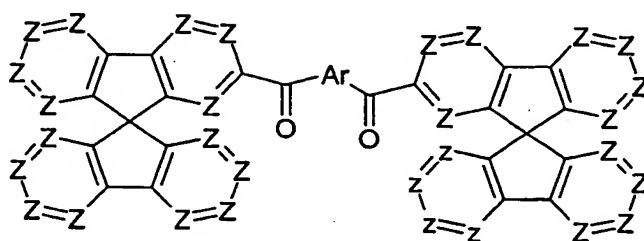
**[0029]** Die Verbindungen gemäß Formel (10) bis (15),



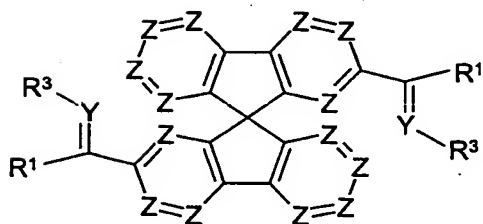
Formel (10)



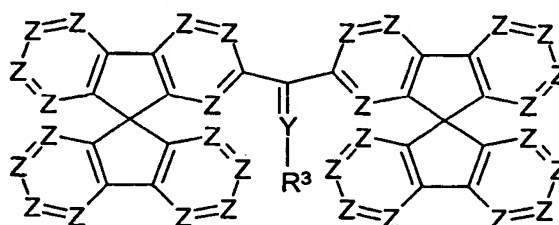
Formel (11)



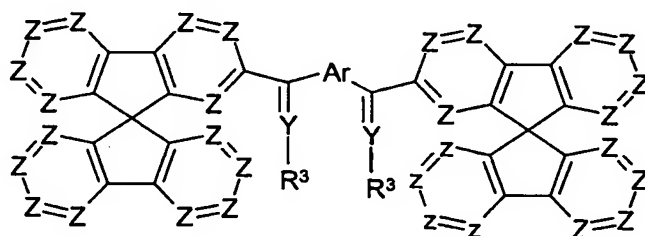
Formel (12)



Formel (13)



Formel (14)



Formel (15)

bei denen

Ar eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 40 C-Atomen, vorzugsweise mit 4 bis 20 C-Atomen, ist, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten  $R^1$ , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR<sup>1</sup> oder N ist;

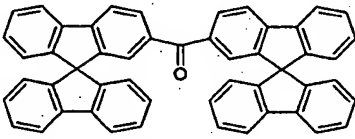
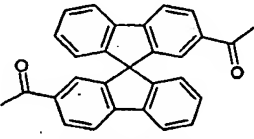
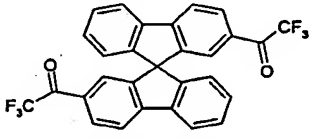
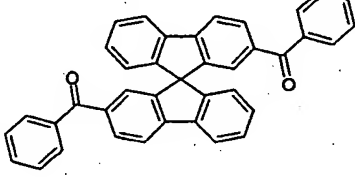
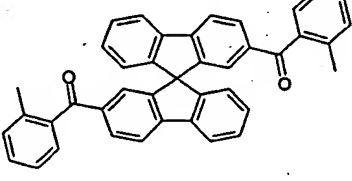
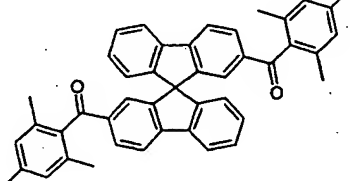
Y bei jedem Auftreten für N steht;

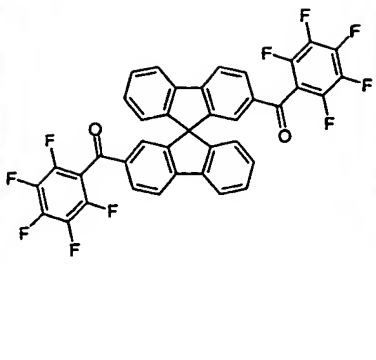
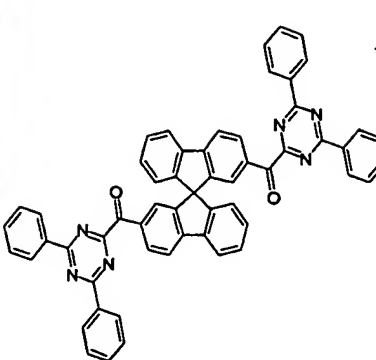
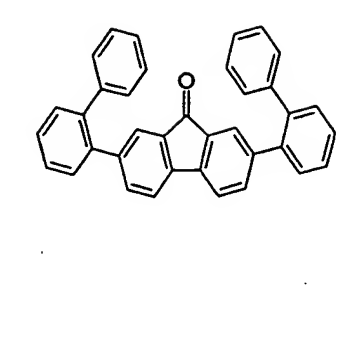
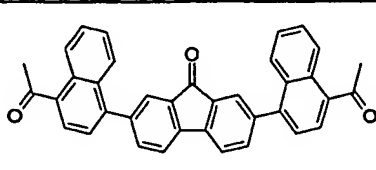
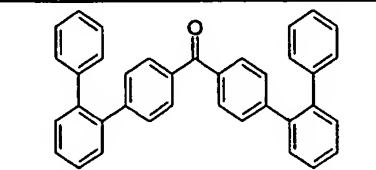
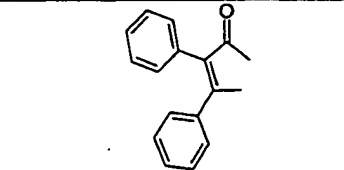
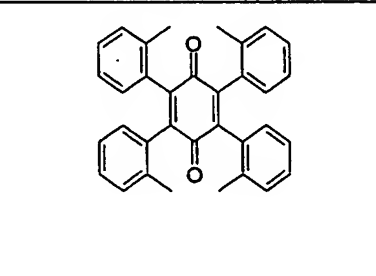
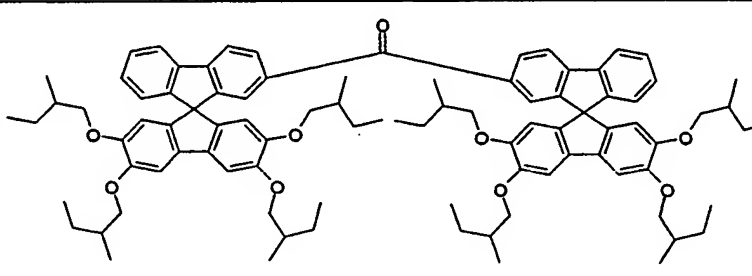
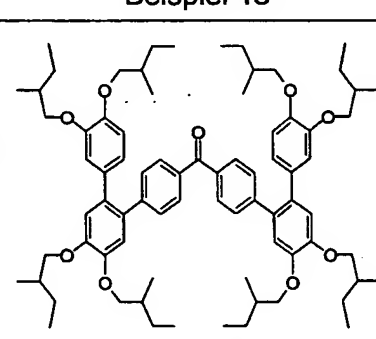
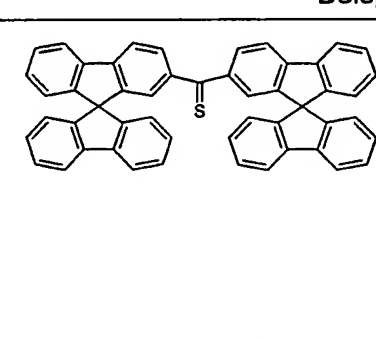
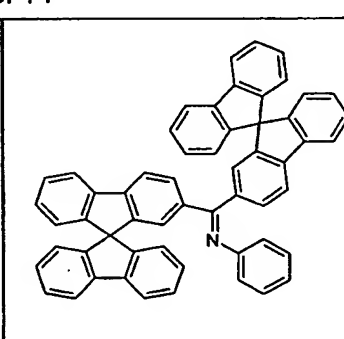
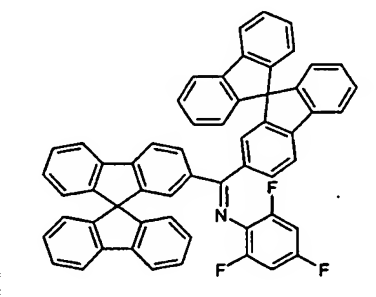
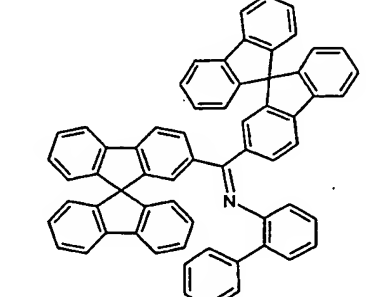
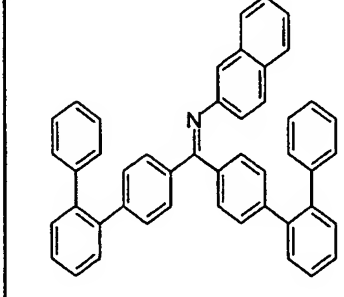
$R^1$ ,  $R^3$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, CN, Br, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{HC}=\text{CH}-$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{Se}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^4$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^5$ - oder  $-\text{CONR}^6$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten  $R^1$ , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können; oder eine Gruppe  $\text{B}(\text{OR}^4)_2$ ;

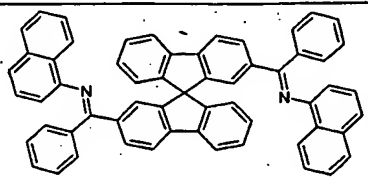
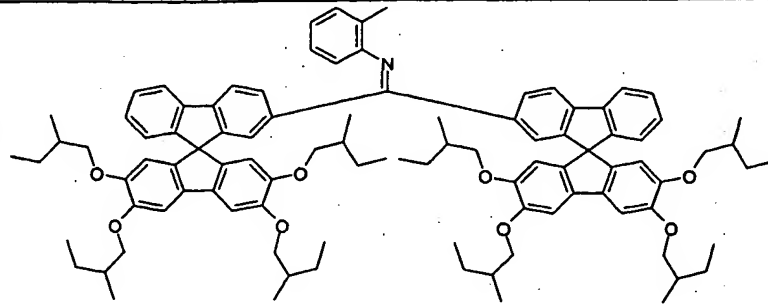
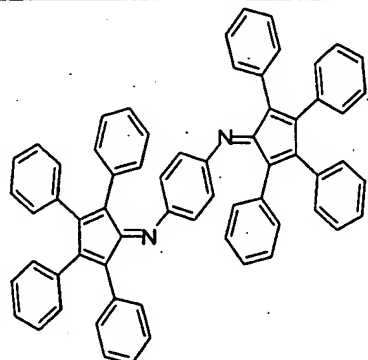
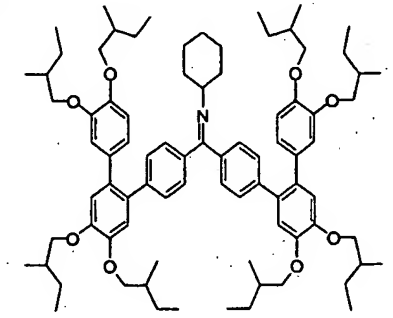
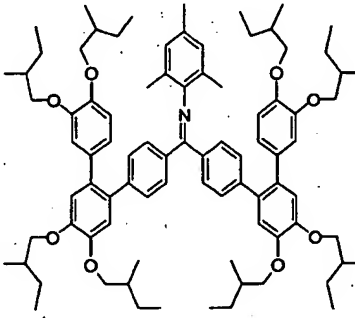
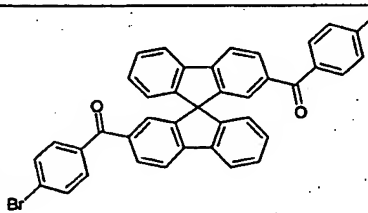
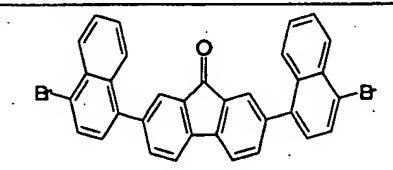
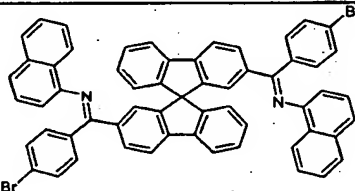
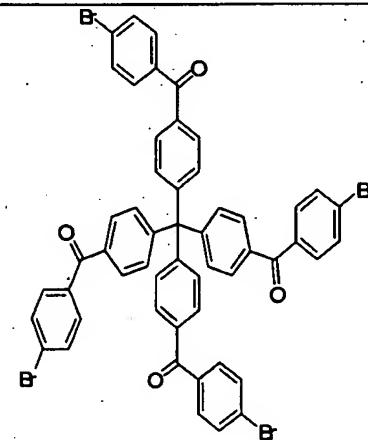
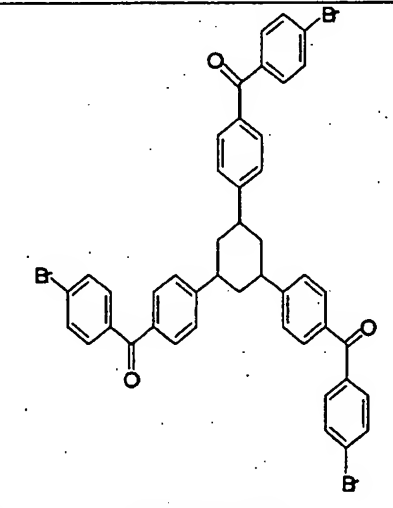
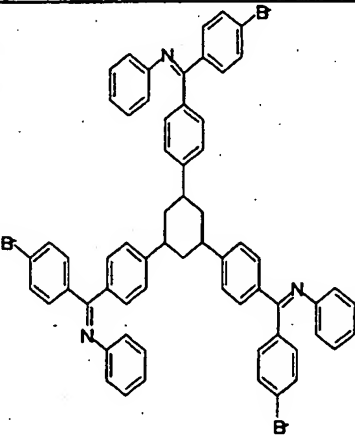
$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere dieser Reste eine weiteres Ringsystem aufspannen

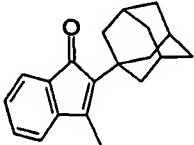
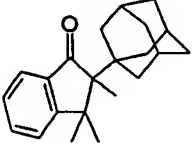
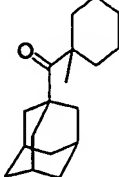
können,  
 $R^7$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ist und für einen Rest  $R^1$  steht, ist,  
 sind neu und damit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung,

**[0030]** Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele für Matrixmaterialien A näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Matrixmaterialien herstellen.

		
Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
		
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6

		
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		
Beispiel 13	Beispiel 14	
		
Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17
		

<b>Beispiel 18</b>	<b>Beispiel 19</b>	<b>Beispiel 20</b>
		
<b>Beispiel 21</b>	<b>Beispiel 22</b>	
		
<b>Beispiel 23</b>	<b>Beispiel 24</b>	<b>Beispiel 25</b>
		
<b>Beispiel 26</b>	<b>Beispiel 27</b>	<b>Beispiel 28</b>
		
<b>Beispiel 29</b>	<b>Beispiel 30</b>	<b>Beispiel 31</b>

		
Beispiel 32	Beispiel 33	Beispiel 34

**[0031]** Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Matrixmaterialien A – z. B. gemäß den Beispielen 26, 27 und 28 – können beispielsweise als Co-Monomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder auch nicht-konjugierter Polymere oder auch als Kern von Dendrimern – z. B. gemäß den Beispielen 29, 30 und 31 – Verwendung finden. Die entsprechende Einpolymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität.

**[0032]** So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Poly-spiro-bifluorene (z. B. gemäß EP 707020 oder EP 894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-carbazole oder auch Polythiophene (z. B. gemäß EP 1028136) einpolymerisiert werden.

**[0033]** Die oben beschriebenen konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymere oder Dendrimere, die eine oder mehrere Struktureinheiten der Formel (1) bis (12) enthalten, können als Matrixmaterial in organischen Elektroluminesenzvorrichtung verwendet werden.

**[0034]** Weiterhin können die erfindungsgemäßen Matrixmaterialien A auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten Matrixmaterialien A umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gemäß SUZUKI oder mit Aminen gemäß HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

**[0035]** Um als Funktionsmaterial Verwendung zu finden, werden die erfindungsgemäßen Matrixmaterialien A oder deren Mischungen oder die Matrixmaterialien A enthaltende Polymere oder Dendrimere, gegebenenfalls zusammen mit den Emitttern B, nach allgemein bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Vakuumverdampfung, Verdampfen im Trägergasstrom oder auch aus Lösung durch Spincoaten oder mit verschiedenen Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, off-set-Drucken, LITI-Druck, etc.) in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

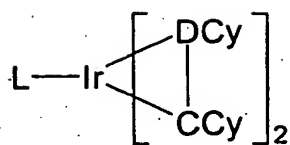
**[0036]** Dabei kann die Verwendung von Druckverfahren Vorteile hinsichtlich der Skalierbarkeit der Fertigung, als auch bezüglich der Einstellung von Mischungsverhältnissen in verwendeten Blend-Schichten haben.

**[0037]** Die oben beschriebenen Matrixmaterialien werden in Kombination mit Phosphoreszenz-Emitttern verwendet. Die so dargestellten organischen Elektroluminesenzvorrichtungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie als Emitter B, mindestens eine Verbindung enthalten, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie bei geeigneter Anregung Licht emittiert und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthält.

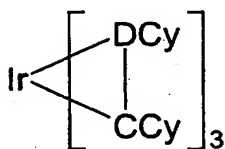
**[0038]** Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-Emitter in den oben beschriebenen organischen Elektroluminesenzvorrichtungen Verbindungen, die Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet.

**[0039]** Besonders bevorzugte Mischungen enthalten als Emitter B mindestens eine Verbindung der Formel (16) bis (19),  
worin

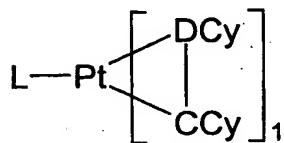




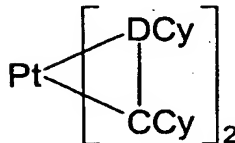
Formel (16)



Formel (17)



Formel (18)



Formel (19)

DCy eine cyclische Gruppe ist, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten  $R^8$  tragen kann. Die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung mit einander verbunden; CCy eine cyclische Gruppe ist, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten  $R^8$  tragen kann;

$R^8$  gleich oder verschieden und bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I,  $\text{NO}_2$ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{Se}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^4$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^5$ - oder  $-\text{CONR}^6$ -ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste  $R^8$  substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten  $R^8$ , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; ist,

L ein zweizählig, chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Di-ketonat-ligand,

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  gleich oder verschieden ist und bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist.

**[0040]** Beispiele der oben beschriebenen Emittier können zum Beispiel den folgenden Anmeldungen (WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614) entnommen werden, und diese werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung betrachtet. Die werden von der vorliegenden Erfindung umfasst.

**[0041]** Die erfindungsgemäße Mischung enthält zwischen 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 7 bis 20 Gew.-%, Emittier B bezogen auf die Gesamt-mischung aus Emittier B und Matrixmaterial A.

**[0042]** Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind elektronische Bauteile, insbesondere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Feldeffekttransistoren (O-FETs) oder auch organische Laserdioden (O-Laser) enthaltend die erfindungsgemäße Mischung aus Matrixmaterial A und Emissionsmaterial B.

**[0043]** Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die eine emittierende Schicht (EML) aufweisen, enthaltend eine Mischung aus mindestens einem Matrixmaterial A und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial B, wobei,

A eine Verbindung ist, welche eine Struktureinheit der Form  $\text{C}=\text{X}$  bzw.  $\text{C}=\text{Y}$  enthält, dadurch gekennzeichnet, daß X bzw. Y mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist und gegebenenfalls auch glasartige Schichten bilden kann, und

B eine Verbindung ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei geeigneter Anregung Licht emittiert, und welche mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.

**[0044]** Insbesondere bevorzugt werden organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die eine emittierende Schicht (EML) aufweisen, enthaltend eine Mischung aus mindestens einem Matrixmaterial A und mindestens einem zur Emission befähigten Emissionsmaterial B, wobei,

A eine Verbindung ist, welche eine Struktureinheit der Form  $\text{C}=\text{X}$  bzw.  $\text{C}=\text{Y}$  enthält, dadurch gekennzeichnet, daß X bzw. Y mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, und dadurch gekennzeichnet, daß die

Glastemperatur  $T_g$  der Reinsubstanz A größer 70 °C ist, und B eine Verbindung ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei geeigneter Anregung Licht emittiert, und welche mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.

**[0045]** Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann außer der Kathode, der Anode und der Emitterschicht weitere Schichten enthalten, wie z. B. Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjectionsschicht. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muß. So hat sich beispielsweise gezeigt, daß eine OLED, die weder eine separate Lochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransportschicht enthält, sehr gute Ergebnisse in der Elektrolumineszenz zeigt, insbesondere eine nochmals deutlich niedrigere Spannung und höhere Leistungseffizienz. Dies ist besonders überraschend, da eine entsprechende OLED mit einem Carbazolhaltigen Matrixmaterial ohne Lochblockier- und Elektronentransportschicht nur sehr geringe Leistungseffizienzen zeigt, insbesondere bei hoher Helligkeit (vgl. Adachi et al., Organic Electronics 2001, 2, 37).

**[0046]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist also eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine erfindungsgemäße Mischung, die ohne Verwendung einer Lochblockierschicht direkt an die Elektronentransportschicht grenzt oder die ohne Verwendung einer Lochblockierschicht und einer Elektronentransportschicht direkt an die Elektroneninjectionsschicht oder an die Kathode grenzt.

**[0047]** Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeigen höhere Effizienz, deutlich längere Lebensdauer und, insbesondere ohne Verwendung einer Lochblockier- und Elektronentransportschicht, deutlich niedrigere Betriebsspannungen und Leistungseffizienzen als OLEDs gemäß Stand der Technik, die CBP als Matrixmaterial verwenden. Durch Weglassen der Lochblockier- und Elektronentransportschichten vereinfacht sich weiterhin der Aufbau der OLED, was einen erheblichen technologischen Vorteil darstellt.

**[0048]** Die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mischungen aus Matrixmaterial A und Emissionsmaterial B sind auch für die erfindungsgemäßen elektronischen Bauteile, insbesondere für die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feldeffekttransistoren (O-FETs) oder auch organischen Laserdioden (O-Laser) gegeben. Zur Vermeidung von unnötigen Wiederholungen wird daher auf erneute Aufzählung an dieser Stelle verzichtet.

**[0049]** Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird nur auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, entsprechende erfindungsgemäße Schichten aus den erfindungsgemäßen Mischungen herzustellen und anzuwenden, insbesondere in OLED-nahen oder verwandten Anwendungen.

#### Ausführungsbeispiel

##### 1. Synthese von Matrixmaterialien A:

**[0050]** Die nachfolgenden Synthesen wurden – sofern nicht anders angegeben – unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmittel durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [Kupfer(I)cyanid, Acetylchlorid, N-Methylpyrrolidinon (NMP)] bezogen. 2-Brom-9,9'-spiro-bifluoren wurde nach Literaturmethoden Pei, Jian et al., J. Org. Chem., 2002, 67(14), 4924-4936 dargestellt.

##### Beispiel 1: Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton

##### A: 2-Cyano-9,9'-spiro-bifluoren

**[0051]** Eine Suspension von 158.1 g (0.4 mol) 2-Brom-9,9'-spiro-bifluoren und 89.6 g (1 mol) Kupfer(I)cyanid in 1100 ml NMP wurde für 16 h auf 160 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 30 °C wurde mit 1000 ml gesättigter Ammoniak-Lösung versetzt und 30 min. nachgerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, dreimal mit 300 ml gesättigter Ammoniak-Lösung und dann dreimal mit 300 ml Wasser gewaschen und trocken gesaugt. Nach Lösen des Feststoffs in 1000 ml Dichlormethan wurde die Lösung über Natriumsulfat getrocknet, über Kieselgel abfiltriert und zur Trockene eingeeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde einmal aus Dioxan : Ethanol (400 ml : 750 ml) umkristallisiert. Nach Trocknen der Kristalle im Vakuum bei 80 °C wurden 81.0 g (237 mmol) entsprechend 59.3 % der Th. erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.92 – 7.85 (m, 4H), 7.66 – 7.65, (m, 1H), 7.44 – 7.39 (m, 3H), 7.22 – 7.19 (m, 1H),

7.15 – 7.11 (m, 2H), 6.99 – 6.98 (m, 1H), 6.79 – 6.78 (m, 1H), 6.69 – 6.67 (m, 2H).

B: Bis(9,9')-spiro-bifluoren-2-yl)keton

**[0052]** Aus einer Lösung von 98.8 g (250 mmol) 2-Brom-9,9'-spiro-bifluoren und 6 ml 1,2-Dichlorethan in 1000 ml THF und 7.1 g (290 mmol) Magnesium wurde in der Siedehitze das entsprechende Grignard-Reagens hergestellt.

**[0053]** Zu dieser Grignard-Lösung wurde bei 0-5 °C eine Lösung von 85.4 g (250 mmol) 2-Cyano-9,9'-spiro-bifluoren in einer Mischung aus 300 ml THF und 1000 ml Toluol während 15 min. zugetropft. Anschließend wurde die Mischung 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde eine Mischung von 35 ml 10 N HCl in einem Gemisch aus 400 ml Wasser und 600 ml Ethanol langsam zugetropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde vom Feststoff abgesaugt, dieser wurde dreimal mit 200 ml Ethanol gewaschen. Der Feststoff wurde viermal aus NMP (5 ml/g) umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum ( $T = 385\text{ °C}$ ,  $p = 5 \times 10^{-5}$  mbar) sublimiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit > 99.9 % nach HPLC betrug 52.1 g (79 mmol) entsprechend 31.6 % der Th.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.87 – 7.85 (m, 1H), 7.83 – 7.81 (m, 2H), 7.78 – 7.86 (m, 1H), 7.60 – 7.58 (m, 1H), 7.39 – 7.34 (m, 3H), 7.18 – 7.17 (m, 1H), 7.16 – 7.13 (m, 1H), 7.10 – 7.07 (m, 2H), 6.34 – 6.32 (m, 1H), 6.70-6.69 (m, 2H).

2. Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenz vorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen enthalten.

**[0054]** Die Herstellung von OLEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepaßt werden.

**[0055]** Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können beispielsweise wie folgt dargestellt werden:

1. ITO beschichtetes Substrat: Als Substrat wird bevorzugt mit ITO beschichtetes Glas verwendet, das einen möglichst niedrigen Gehalt bzw. keine ionischen Verunreinigungen enthält, wie z. B. Flachglas von den Firmen Merck-Balzers oder Akaii. Es können aber auch andere mit ITO beschichtete transparente Substrate, wie z. B. flexible Kunststofffolien oder Lamine verwendet werden. Das ITO muß eine möglichst hohe Leitfähigkeit mit einer hoher Transparenz verbinden. ITO-Schichtdicken zwischen 50 und 200 nm haben sich als besonders geeignet herausgestellt. Die ITO Beschichtung muß möglichst flach, bevorzugt mit einer Rauigkeit unter 2 nm, sein. Die Substrate werden zunächst mit einer 4%igen Dekonex-Lösung in entionisierten Wasser vorgereinigt. Danach wird das ITO beschichtete Substrat entweder mindestens 10 Minuten mit Ozon oder einige Minuten mit Sauerstoffplasma behandelt oder kurze Zeit mit einer Exzimer-Lampe bestrahlt.

2. Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): Als HIL wird entweder ein Polymer oder eine niedermolekulare Substanz verwendet. Besonders geeignet sind die Polymere Polyanilin (PANI) oder Polythiophen (PEDOT) und deren Derivate. Es handelt sich meist um 1 bis 5%ige wässrige Dispersionen, welche in dünnen Schichten zwischen 20 und 200 nm, bevorzugt zwischen 40 und 150 nm Schichtdicke auf das ITO-Substrat durch Spincoaten, Inkjet-Drucken oder andere Beschichtungsverfahren aufgebracht werden. Danach werden die mit PEDOT oder PANI beschichteten ITO-Substrate getrocknet. Für die Trocknung bieten sich mehrere Verfahren an. Herkömmlich werden die Filme im Trockenofen 1 bis 10 Minuten zwischen 110 und 200 °C, bevorzugt zwischen 150 und 180 °C, getrocknet. Aber auch neuere Trocknungsverfahren wie z. B. Bestrahlung mit IR-(Infrarot)-Licht führen zu sehr guten Resultaten, wobei die Bestrahlungsdauer im allgemeinen weniger als einige Sekunden dauert. Als niedermolekulares Material werden bevorzugt dünne Schichten, zwischen 5 und 30 nm, Kupfer-phthalocyanin (CuPc) verwendet. Herkömmlich wird CuPc in Vakuum-Sublimationsanlagen aufgedampft. Alle HIL müssen nicht nur sehr gut Löcher injizieren, sondern auch sehr gut auf ITO und Glas haften; dies ist sowohl für CuPc als auch für PEDOT und PANI der Fall. Eine besonders niedrige Absorption im sichtbaren Bereich und damit eine hohe Transparenz zeigen PEDOT und PANI, welches eine weitere notwendige Eigenschaft für die HIL ist.

3. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL): Bei den meisten OLEDs sind eine oder mehrere HTLs Voraussetzung für eine gute Effizienz und hohe Stabilität. Dabei erreicht man mit einer Kombination von zwei Schichten beispielsweise bestehend aus Triarylaminen wie MTDATA (4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin) oder NaphDATA (4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin) als erste HTL und NPB (N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin) oder Spiro-TAD (Tetrakis-2,2',7,7'-diphenylamino-spiro-9,9'-bifluoren) als zweite HTL sehr gute Ergebnisse.

MTDATA oder NaphDATA bewirken eine Erhöhung der Effizienz in den meisten OLEDs um ca. 20 – 40 %; wegen der höheren Glastemperatur  $T_g$  wird NaphData ( $T_g = 130\text{ °C}$ ) gegenüber MTDATA ( $T_g = 100\text{ °C}$ ) bevorzugt. Als zweite Schicht wird Spiro-TAD ( $T_g = 130\text{ °C}$ ) wegen der höheren  $T_g$  gegenüber NPB ( $T_g = 95\text{ °C}$ ) bevorzugt. MTDATA bzw. NaphDATA haben eine Schichtdicke zwischen 5 und 100 nm, bevorzugt 10 und 60 nm, besonders bevorzugt zwischen 15 und 40 nm. Für dickere Schichten benötigt man etwas höhere Spannungen, um die gleiche Helligkeit zu erreichen; gleichzeitig verringert sich die Anzahl der Defekte. Spiro-TAD bzw. NPB haben eine Schichtdicke zwischen 5 und 150 nm, bevorzugt 10 und 100 nm, besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 nm. Mit zunehmender Schichtdicke von NPB und den meisten anderen Triarylaminen benötigt man höhere Spannungen für gleiche Helligkeiten. Die Schichtdicke von Spiro-TAD hat jedoch nur einen geringfügigen Einfluß auf die Strom-Spannung-Elektrolumineszenz-Kennlinien, d. h. die benötigte Spannung, um ein bestimmte Helligkeit zu erreichen, hängt nur geringfügig von der Spiro-TAD Schichtdicke ab. Anstelle von niedermolekularen Triarylaminen können auch hochmolekulare Triarylamine verwendet werden. Es handelt sich meist um 0.1 bis 30%ige Lösungen, welche in dünnen Schichten zwischen 20 und 500 nm, bevorzugt zwischen 40 und 150 nm Schichtdicke auf das ITO-Substrat oder die HIL (z. B. PEDOT- oder PANI-Schicht) durch Spincoaten, Inkjet-Drucken oder andere Beschichtungsverfahren aufgebracht werden.

4. Emissions-Schicht (Emission Layer = EML): Diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 3 und/oder 5 zusammenfallen. Sie besteht z. B. aus einem niedermolekularen Wirtsmaterial und einem niedermolekularen Gastmaterial, dem phosphoreszierenden Dotanden, wie beispielsweise CBP oder eines der oben beschriebenen Matrixmaterialien A als Wirtsmaterial und  $\text{Ir(PPy)}_3$  als Dotand. Gute Resultate erreicht man bei einer Konzentration von 5 – 30 %  $\text{Ir(PPy)}_3$  in CBP oder eines der oben beschriebenen Matrixmaterialien A bei einer EML-Schichtdicke von 10 – 100 nm, bevorzugt 10 – 50 nm. Anstelle von niedermolekularen lichtemittierenden Verbindungen können auch hochmolekulare lichtemittierende Verbindungen (Polymere) verwendet werden, wobei eine oder auch beide Komponenten des Wirts-Gast-Systems hochmolekular sein können.

5. Eine Elektronentransport- und Lochblockier-Schicht (Hole Blocking Layer = HBL): Als HBL-Material haben sich besonders BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder BAQ als wirkungsvoll gezeigt. Anstelle von niedermolekularen HBLs können auch hochmolekulare HBLs verwendet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß OLEDs, die erfindungsgemäße Mischungen enthalten, auch ohne eine solche Lochblockierschicht weiterhin sehr gute Ergebnisse zeigen. Deshalb wurde nicht in allen im folgenden beschriebenen Beispielen eine Lochblockierschicht verwendet.

6. Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): Als ETL-Materialien sind Metall-hydroxy-chinolate gut geeignet; besonders Aluminium-tris-8-hydroxy-chinolat ( $\text{Alq}_3$ ) hat sich als einer der stabilsten Elektronenleiter herausgestellt. Anstelle von niedermolekularen ETLs können auch hochmolekulare ETLs verwendet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß OLEDs, die erfindungsgemäße Mischungen enthalten, auch ohne eine solche Elektronentransportschicht weiterhin sehr gute Ergebnisse, insbesondere sehr niedrige Spannungen und hohe Leistungseffizienzen, zeigen. Deshalb wurde nicht in allen im folgenden beschriebenen Beispielen eine Elektronentransportschicht verwendet.

7. Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): Eine dünne Schicht mit einer Schichtdicke zwischen 0.2 und 8 nm bevorzugt 0.5 – 5 nm bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, insbesondere anorganische Fluoride und Oxide, wie z. B.  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaF}$ , und weitere Materialien, hat sich als EIL als besonders gut herausgestellt. Speziell in Kombination mit Al führt diese zusätzliche Schicht zu einer deutlichen Verbesserung der Elektroneninjektion und damit zu verbesserten Resultaten bezüglich Lebensdauer, Quanten- und Leistungseffizienz.

8. Kathode: Hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsarbeit verwendet, so z. B. Ca, Ba, Cs, K, Na, Mg, Al, In, Mg/Ag.

9. a) Herstellung dünner Schichten (2.-8.) niedermolekularer Verbindungen: Alle niedermolekularen Materialien der HIL, HTL, EML, HBL, ETL, EIL und Kathode werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft. Die Aufdampfzeiten können zwischen 0.01 und 10 nm/s, bevorzugt 0.1 und 1 nm/s, betragen. Neuere Verfahren wie die OPVD (Organic Physical Vapour Deposition) oder LITI (Light Induced Thermal Imaging) sind für die Beschichtung niedermolekularer Materialien ebenso geeignet, so wie weitere Drucktechniken. Für dotierte Schichten hat die OPVD ein großes Potential, weil das Einstellen von beliebigen Mischungsverhältnissen besonders gut gelingt. Ebenfalls lassen sich die Konzentrationen der Dotanden kontinuierlich verändern. Somit sind bei der OPVD die Voraussetzung für die Verbesserung der Elektrolumineszenz-Vorrichtung optimal. Wie oben beschrieben, kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen auch durch spezielle Druckverfahren (wie das genannte LITI) durchgeführt werden. Dies hat sowohl Vorteile hinsichtlich der Skalierbarkeit der Fertigung, als auch bezüglich der Einstellung von Mischungsverhältnissen in verwendeten Blend-Schichten. Hierfür ist es aber in aller Regel nötig, entsprechende Schichten (für LITI: Transfer-Schichten) zu präparieren, welche dann erst auf das eigentliche Substrat übertragen werden.

b) Herstellung dünner Schichten (2.-6.) hochmolekularer Verbindungen (Polymere): Es handelt sich meist um 0.1 bis 30%ige Lösungen, welche in dünnen Schichten zwischen 10 und 500 nm, bevorzugt zwischen 10 und 80 nm Schichtdicke auf das ITO-Substrat oder darunterliegende Schichten durch Spincoaten, Inkjet-Drucken, LITI oder andere Beschichtungsverfahren und Drucktechniken aufgebracht werden.

10. Verkapselung: Eine effektive Einkapselung der organischen Schichten inklusive der EIL und der Kathode ist für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen unerlässlich. Wenn das organische Display auf einem Glassubstrat aufgebaut ist, gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine Möglichkeit ist das Verkleben des gesamten Aufbaus mit einer zweiten Glas- oder Metallplatte. Dabei haben sich Zwei-Komponenten- oder UV-härtende-Epoxykleber als besonders geeignet erwiesen. Dabei kann die Elektrolumineszenzvorrichtung vollständig oder aber auch nur am Rand verklebt werden. Wird das organische Display nur am Rand verklebt, kann man die Haltbarkeit zusätzlich verbessern, indem man einen sogenannten Getter hinzufügt. Dieser Getter besteht aus einem sehr hygroskopischen Material, insbesondere Metalloxide, wie z. B. BaO, CaO usw., welches eindringendes Wasser und Wasserdämpfe bindet. Eine zusätzliche Bindung von Sauerstoff erreicht man mit Gettermaterialien, wie z. B. Ca, Ba usw.. Bei flexiblen Substraten ist besonders auf eine hohe Diffusionsbarriere gegenüber Wasser und Sauerstoff zu achten. Hier haben sich insbesondere Lamine aus alternierenden dünnen Kunststoff- und anorganischen Schichten (z. B. SiO<sub>x</sub> oder SiN<sub>x</sub>) bewährt.

#### Device-Beispiele:

**[0056]** Hier werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, wie die verwendeten Materialien, Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken, war für die beiden Beispielerperimente zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Es wurde ausschließlich das Wirtsmaterial in der Emitterschicht getauscht, und die Beispiele wurden mit unterschiedlichen Triplett-Emittern durchgeführt.

**[0057]** Das erste Beispiel beschreibt einen Vergleichsstandard nach dem Stand der Technik, bei dem die Emitterschicht aus dem Wirtsmaterial CBP und dem Gastmaterial Ir(PPy)<sub>3</sub> (synthetisiert nach WO 02/060910) besteht. Desweiteren wird eine OLED mit einer Emitterschicht bestehend aus dem Wirtsmaterial Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton und dem Gastmaterial Ir(PPy)<sub>3</sub> beschrieben. Das zweite Beispiel beschreibt einen weiteren Vergleich zwischen CBP und Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton (s. Beispiel 1) mit dem roten Emitter Ir(BTP)<sub>3</sub> (synthetisiert nach WO 02/060910). Das dritte Beispiel beschreibt zwei OLEDs, das eine Mal ein tieferer Emitter Ir(piq)<sub>3</sub> mit Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton und das andere Mal ein roter Emitter Ir(FMepiq)<sub>3</sub> mit Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton.

**[0058]** Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden grün und rot emittierende OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT	60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von H. C. Starck; Poly-[3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen])
NaphDATA	20 nm (aufgedampft; NaphDATA bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin
S-TAD	20 nm (aufgedampft; S-TAD hergestellt nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren)

## Emitter-Schicht:

CBP 20 nm (aufgedampft; CBP bezogen von ALDRICH und weiter aufgereinigt, schließlich noch zweimal sublimiert; 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl) (Vergleichsstandard)

## ODER:

Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton 20 nm (aufgedampft, synthetisiert und aufgereinigt nach Beispiel 1), jeweils dotiert mit 10 % Triplett-Emitter

Ir(PPy)<sub>3</sub> (aufgedampft)

## ODER:

Ir(BTP)<sub>3</sub> (aufgedampft)

## ODER:

Ir(piq)<sub>3</sub> (aufgedampft)

## ODER:

Ir(FMepiq)<sub>3</sub> (aufgedampft)

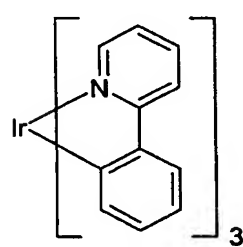
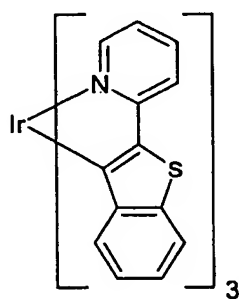
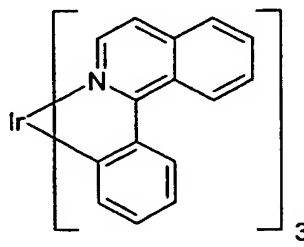
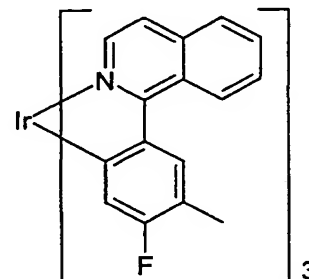
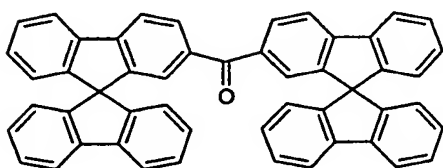
Bathocuproin (BCP) 10 nm (aufgedampft; BCP bezogen von ABCR, verwendet wie erhalten; 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin); nicht in allen Beispielen verwendet

AlQ<sub>3</sub> 10 nm (aufgedampft: AlQ<sub>3</sub> bezogen von SynTec; Tris(chinolinolato)aluminium(III)), nicht in allen Beispielen verwendet

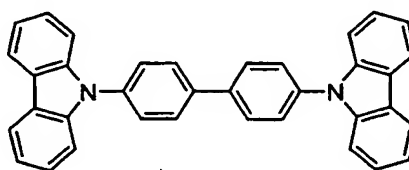
Ba-Al 3 nm Ba, darauf 150 nm Al als Kathode

**[0059]** Diese nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in Cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

**[0060]** Zur Übersicht sind im folgenden die verwendeten Triplett-Emitter und die verwendeten Wirtsmaterialien abgebildet:

Ir(PPy)<sub>3</sub>Ir(BTP)<sub>3</sub>Ir(piq)<sub>3</sub>Ir(FMepiq)<sub>3</sub>

Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton



CBP

Anwendungsbeispiel 1: Ir(PPy)<sub>3</sub>

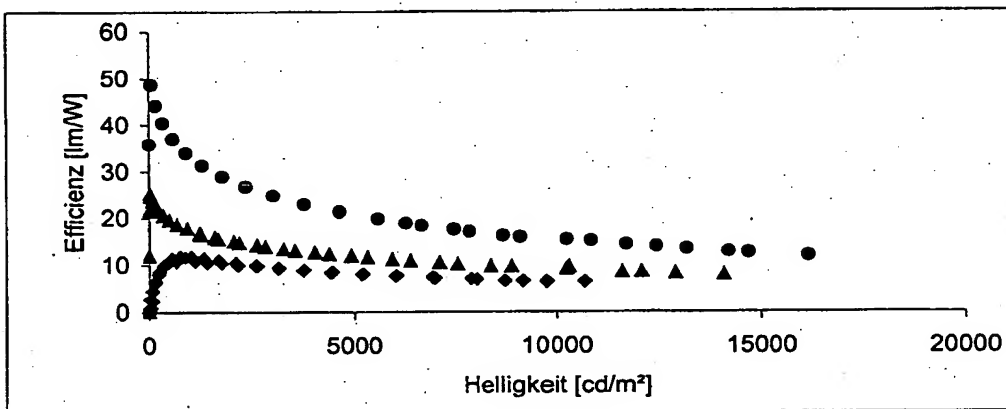
## Elektrolumineszenzspektren:

**[0061]** Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton als Wirtsmaterial zeigen eine grüne Emission, resultierend aus dem Dotanden Ir(PPy)<sub>3</sub>.

## Effizienz als Funktion der Helligkeit:

**[0062]** Für OLEDs hergestellt mit dem Wirtsmaterial CBP erhält man typischerweise eine maximale Effizienz von etwa 25 cd/A und für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> werden 4.8 V benötigt. Im Gegensatz dazu zeigen OLEDs hergestellt mit dem Wirtsmaterial Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton eine maximale Effizienz von über 30 cd/A, wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> sogar auf 4.6 V gesenkt wird. Ganz besonders hoch ist die Effizienz, wenn weder eine Lochblockierschicht (HBL) noch eine Elektronentransportschicht (ETL) verwendet wird und die Dotierung der Emissionsschicht (EML) bis an die Kathode reicht. Eine maximale Effizienz von über 35 cd/A wird erreicht, wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> sogar unter 3 V gesenkt wird. Besonders die Leistungseffizienz erhöht sich mit Verwendung von Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton als Wirtsmaterial (▲) gegenüber CBP (◆) als Wirtsmaterial um 20% bis 100% (Abbildung 1). Ganz besonders hohe Leistungseffizienzen bis 50 lm/W (•) erhält man, wenn weder eine Lochblockierschicht (HBL) noch eine Elektronentransportschicht (ETL) verwendet wird und die Dotierung der Emissionsschicht (EML) bis an die Kathode reicht.

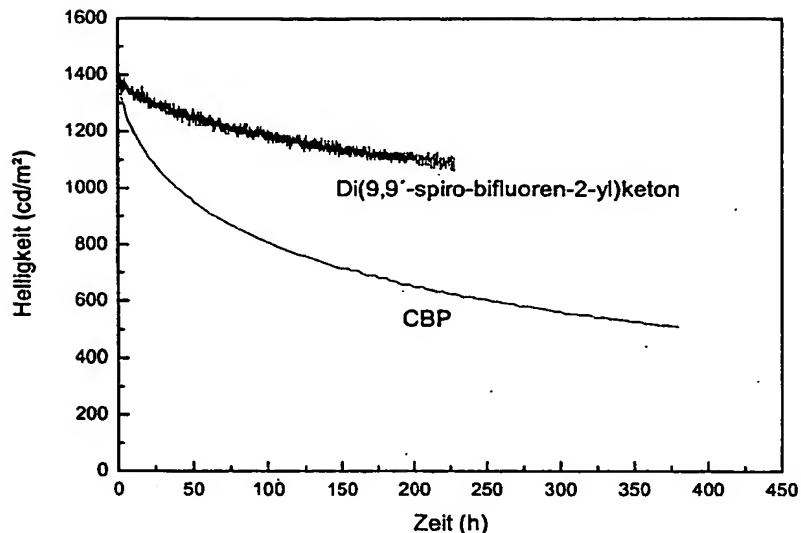
Abbildung 1:



## Lebensdauervergleich:

**[0063]** Die beiden Lebensdauerkurven (s. Abbildung 2) mit CBP und mit Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton als Wirtsmaterialien (beide hier verwendet mit Lochblockier- und Elektronentransportschicht) wurden zur besseren Vergleichbarkeit in derselben Abbildung dargestellt. Die Abbildung zeigt den Verlauf der Leuchtdichte, gemessen in cd/m<sup>2</sup>, mit der Zeit. Als Lebensdauer bezeichnet man üblicherweise die Zeit, nach der nur noch 50 % der Anfangsleuchtdichte erreicht werden.

Abbildung 2:



**[0064]** Man erhält für CBP als Wirtsmaterial eine Lebensdauer von ca. 150 Stunden bei einer Anfangshelligkeit von  $1400 \text{ cd/m}^2$ , was einer beschleunigten Messung entspricht, da die Anfangshelligkeit deutlich über der Helligkeit liegt, die man für typische Aktivmatrixangesteuerte Display-Anwendungen benötigt ( $250 \text{ cd/m}^2$ ). Für Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton erhält man bei derselben Anfangshelligkeit eine Lebensdauer von ca. 2000 Stunden, was einer Steigerung der Lebensdauer um etwa 1300 % entspricht; dies gilt auch, wenn weder eine Lochblockierschicht (HBL) noch eine Elektronentransportschicht (ETL) verwendet wird und die Dotierung der Emissionsschicht (EML) bis an die Kathode reicht.

**[0065]** Aus diesen beiden gemessenen Lebensdauern lassen sich nun Lebensdauern für eine Anfangshelligkeit von  $250 \text{ cd/m}^2$  berechnen. Im Falle des Wirtsmaterial CBP erhält man lediglich eine Lebensdauer von 4700 Stunden, was deutlich unter den geforderten 10000 Stunden für eine Display-Anwendungen liegt. Im Gegensatz dazu erhält man für das Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton eine Lebensdauer von über 60000 Stunden, was die Mindestanforderungen deutlich übertrifft.

#### Anwendungsbeispiel 2: $\text{Ir(BTP)}_3$

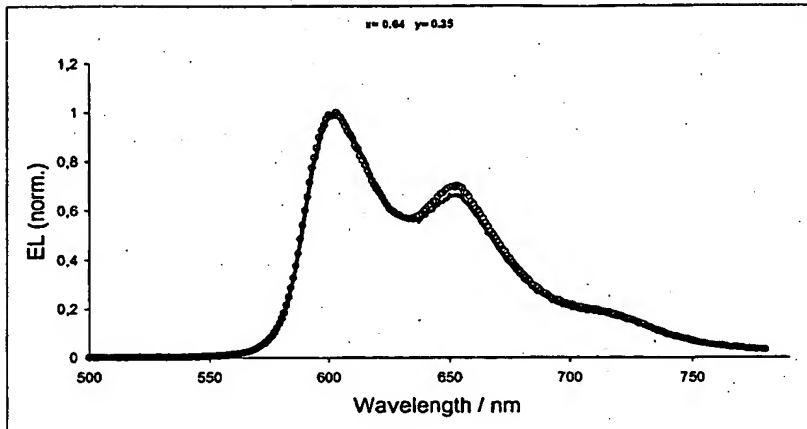
**[0066]** Analoge Experimente konnten mit einem roten Triplettemitter  $\text{Ir(BTP)}_3$  durchgeführt werden.

#### Elektrolumineszenzspektren:

**[0067]** Die OLEDs, sowohl der Vergleichsstandard, OLED mit CBP, als auch die OLED mit Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton als Wirtsmaterial, zeigen eine rote Emission, resultierend aus dem Dotanden  $\text{Ir(BTP)}_3$ . Die beiden Spektren sind in Abbildung 3 dargestellt.



Abbildung 3:

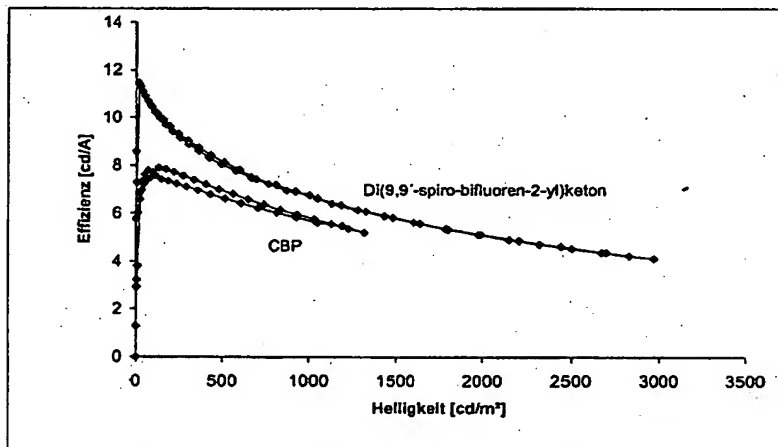


**[0068]** Offene Kreise: CBP; durchgezogene Linie: Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton

Effizienz als Funktion der Helligkeit:

**[0069]** Für OLEDs hergestellt mit dem Wirtsmaterial CBP erhält man typischerweise eine maximale Effizienz von etwa 8 cd/A und für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> werden 6.2 V benötigt. Im Gegensatz dazu zeigen OLEDs hergestellt mit dem Wirtsmaterial Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton eine maximale Effizienz von über 11 cd/A, wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> sogar auf 5.2 V gesenkt wird (s. Abbildung 4).

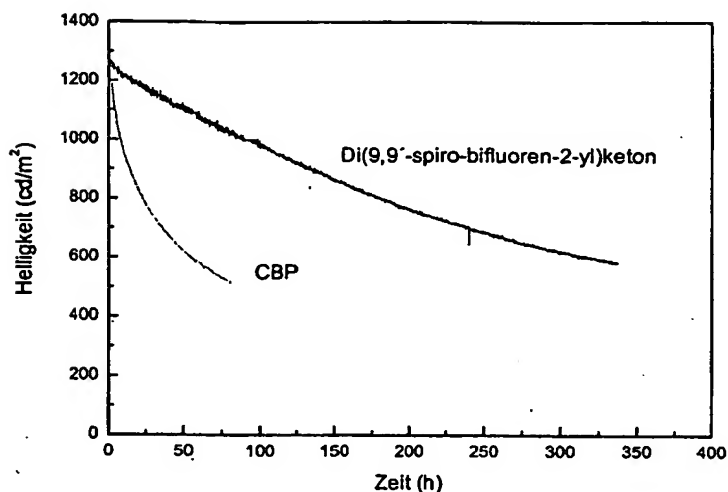
Abbildung 4:



Lebensdauervergleich:

**[0070]** Die beiden Lebensdauerkurven (s. Abbildung 5) wurden zur besseren Vergleichbarkeit in derselben Abbildung dargestellt. Die Abbildung zeigt den Verlauf der Leuchtdichte, gemessen in cd/m<sup>2</sup>, mit der Zeit.

Abbildung 5:



**[0071]** Man erhält für CBP als Wirtsmaterial eine Lebensdauer von ca. 53 Stunden bei einer Anfangshelligkeit von knapp 1300 cd/m<sup>2</sup>, was auch in diesem Beispiel einer beschleunigten Messung entspricht. Für Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton erhält man bei derselben Anfangshelligkeit eine Lebensdauer von ca. 275 Stunden, was einer Steigerung der Lebensdauer um etwa 500 % entspricht.

**[0072]** Aus diesen beiden gemessenen Lebensdauern lassen sich nun Lebensdauern für eine Anfangshelligkeit von 250 cd/m<sup>2</sup> berechnen. Im Falle des Wirtsmaterial CBP erhält man lediglich eine Lebensdauer von 1600 Stunden, was deutlich unter den geforderten 10000 Stunden für eine Display-Anwendungen liegt. Im Gegensatz dazu erhält man für das Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton eine Lebensdauer von über 8200 Stunden, was nahe an die Mindestanforderung herankommt.

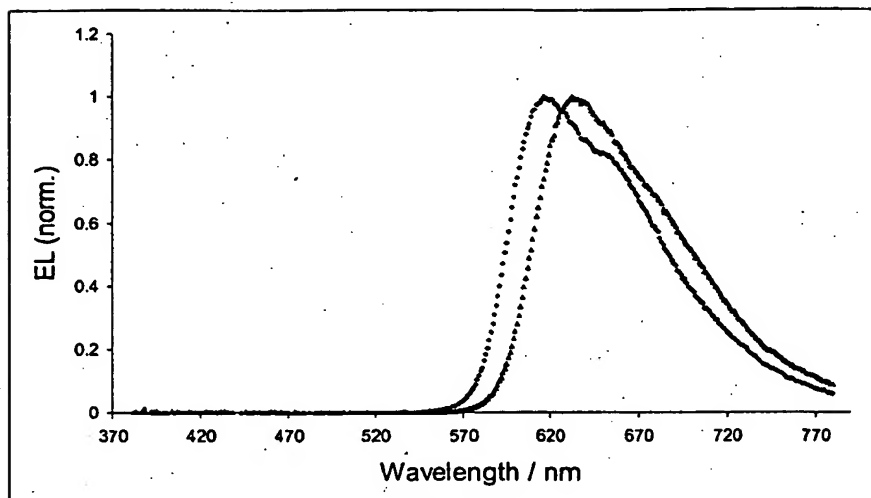
#### Anwendungsbeispiel 3: Ir(piq)<sub>3</sub> und Ir(FMepiq)<sub>3</sub>

**[0073]** Ebenfalls konnten Experimente mit einem tiefroten Triplettemitter Ir(piq)<sub>3</sub> mit Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton und einem roten Triplettemitter Ir(FMepiq)<sub>3</sub> mit Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton durchgeführt werden.

#### Elektrolumineszenzspektren:

**[0074]** Die OLEDs zeigen eine tiefrote Emission und eine rote Emission, resultierend aus dem Dotanden Ir(piq)<sub>3</sub> (▲) und Ir(FMepiq)<sub>3</sub> (◆). Die beiden Spektren sind in Abbildung 6 dargestellt. Aus den Spektren ergeben sich folgende CIE Farbkoordinaten für Ir(piq)<sub>3</sub> in Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton (▲) (x = 0.69; y = 0.31) und für Ir(FMepiq)<sub>3</sub> in Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton (◆) (x = 0.66; y = 0.34).

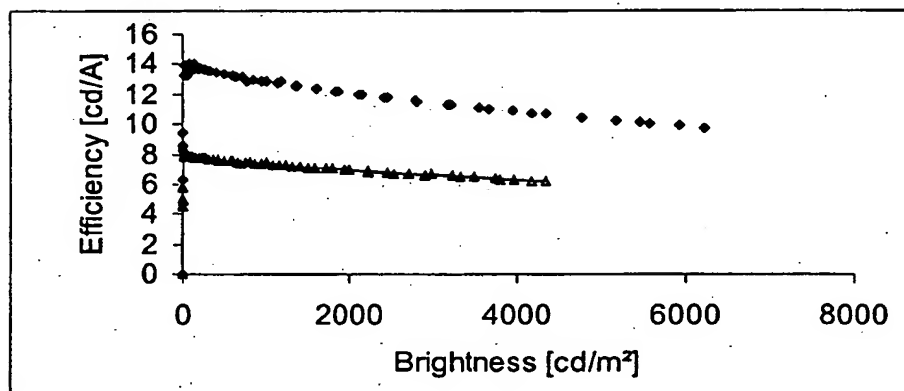
Abbildung 6:



Effizienz als Funktion der Helligkeit:

[0075] Sowohl  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  ( $\blacktriangle$ ) in Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton als auch  $\text{Ir}(\text{FMepiq})_3$  ( $\blacklozenge$ ) in Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton zeigen eine sehr hohe Effizienz von max. 8 cd/A (für  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  ( $\blacktriangle$ ) bei CIE Farbkoordinaten ( $x = 0.69$ ;  $y = 0.31$ )) und 14 cd/A (für  $\text{Ir}(\text{FMepiq})_3$  ( $\blacklozenge$ ) bei CIE Farbkoordinaten ( $x = 0.66$ ;  $y = 0.34$ )) (Abbildung 7). Die benötigte Spannung für 100 cd/m<sup>2</sup> konnte in beiden Fällen unter 6 V gesenkt werden.

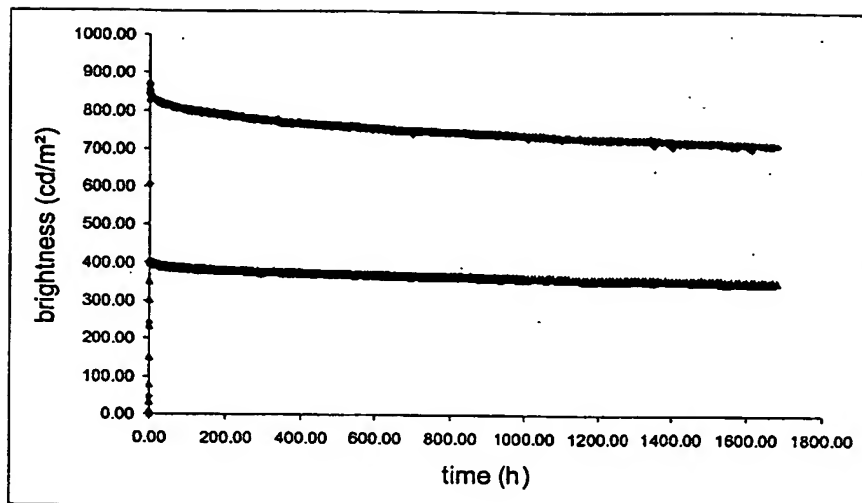
Abbildung 7



Lebensdauer:

[0076] In Abbildung 8 ist die Lebensdauer von  $\text{Ir}(\text{piq})_3$  mit Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton bei konstantem Strom von 10 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Anfangshelligkeit von ca. 800 cd/m<sup>2</sup> und 5 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Anfangshelligkeit von ca. 400 cd/m<sup>2</sup> dargestellt. Dabei erhält man einen Abfall der Helligkeit nach 1680 h bei 800 cd/m<sup>2</sup> Anfangshelligkeit von ca. 10% und nach 1680 h bei 400 cd/m<sup>2</sup> Anfangshelligkeit von ca. 5%. Eine Extrapolation ergibt eine Lebensdauer von ca. 5000 h bei 800 cd/m<sup>2</sup> Anfangshelligkeit und 20000 h bei 400 cd/m<sup>2</sup> Anfangshelligkeit. Für eine Anfangshelligkeit 200 cd/m<sup>2</sup> errechnet sich eine Lebensdauer von 80000 h.  $\text{Ir}(\text{FMepiq})_3$  in Bis(9,9'-spiro-bifluoren-2-yl)keton zeigt eine vergleichbare Lebensdauer.

Abbildung 8



### Patentansprüche

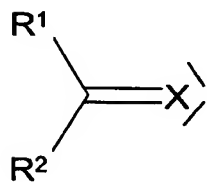
#### 1. Mischungen enthaltend

- mindestens ein Matrixmaterial A welches eine Struktureinheit der Form  $C=X$  bzw.  $C=Y$  enthält, bei dem X bzw. Y mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, X für das Element O, S oder Se und Y für das Element N steht, und
- mindestens ein zur Emission befähigten Emissionsmaterial B, welches eine Verbindung ist die bei geeigneter Anregung Licht emittiert und mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 20 enthält.

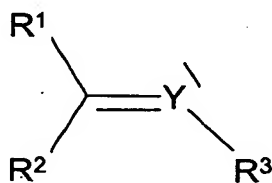
2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial A glasartige Schichten bilden kann.

3. Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial A eine Glas-temperatur  $T_g$  (gemessen als Reinsubstanz) größer  $70^\circ\text{C}$  aufweist.

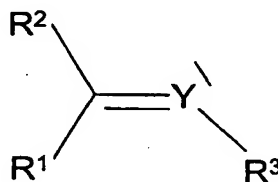
4. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2) und/oder Formel (3)



Formel (1)



Formel (2)



Formel (3)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

X O, S oder Se;

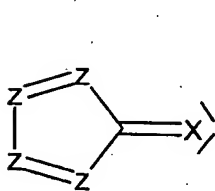
Y N;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{HC}=\text{CH}-$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{Se}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^4$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^5$  oder  $-\text{CONR}^6$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten  $R^1$  und/oder  $R^1$ ,  $R^2$  sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können; mit der Maßgabe das  $R^1=R^2=R^3$  ungleich Wasserstoff ist;

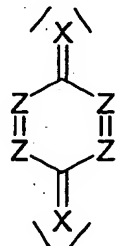
$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

eingesetzt wird.

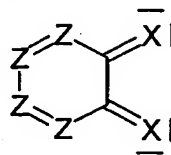
5. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (4) bis (9),



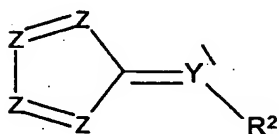
Formel (4)



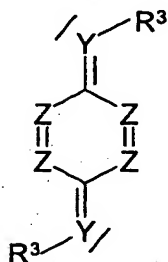
Formel (6)



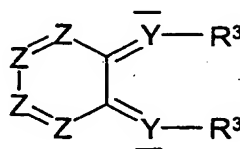
Formel (8)



Formel (5)



Formel (7)



Formel (9)

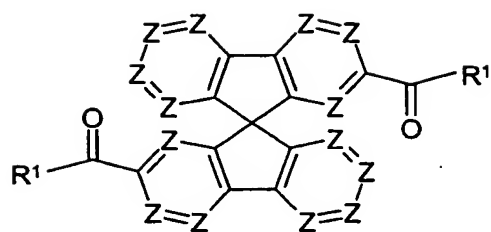
wobei die Symbole X, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die unter den Formeln (1) bis (3) genannten Bedeutungen haben, und

Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR<sup>1</sup> oder N ist, eingesetzt wird.

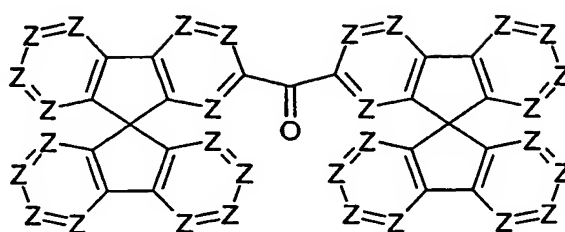
6. Mischung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung gemäß Formel (4) bis (9) eingesetzt wird bei der X für das Element O und S steht, Y für das Element N steht, und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -HC=CH-, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>4</sup>, -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>- oder -CONR<sup>6</sup>-ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R<sup>1</sup> und/oder R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für H oder einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht, ist.

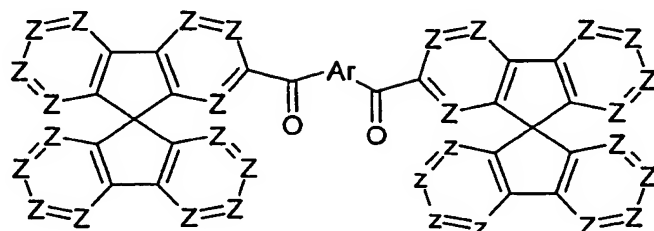
7. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Matrixmaterial A mindestens eine Verbindung der Formel (10) bis (15)



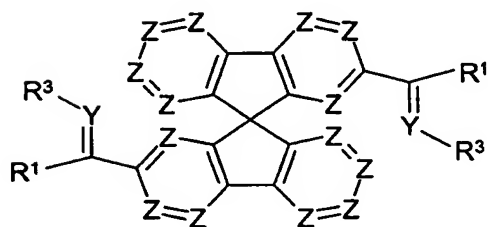
Formel (10)



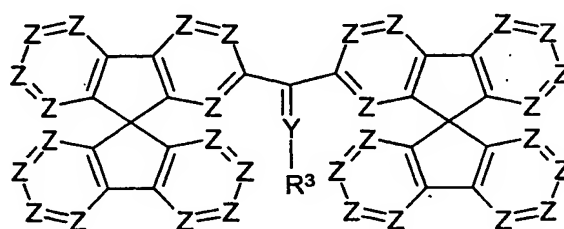
Formel (11)



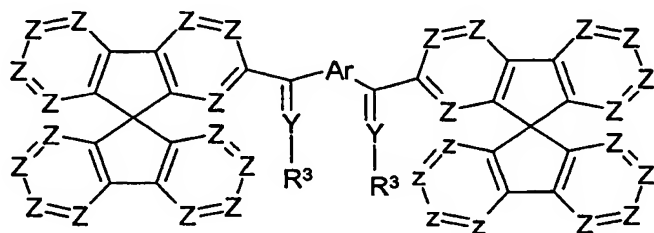
Formel (12)



Formel (13)



Formel (14)



Formel (15)

eingesetzt wird, wobei

Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR¹ oder N ist;

Y bei jedem Auftreten für N steht;

Ar eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 40 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R¹, R³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, CN, Br, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -HC=CH-, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁴, -O-, -S-, -NR⁵- oder -CONR⁶- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R¹, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

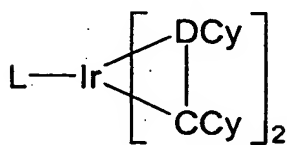
R⁴, R⁵, R⁶ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ist.

8. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Emitter B mindestens eine Verbindung eingesetzt wird, die bei geeigneter Anregung Licht emittiert und mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 38 und kleiner 84 enthält.

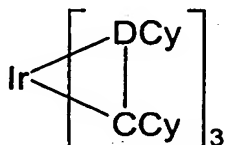
9. Mischung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Emitter B mindestens eine Verbindung eingesetzt wird, die bei geeigneter Anregung Licht emittiert und mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80 enthält.

10. Mischung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Emitter B, mindestens eine Verbindung eingesetzt wird, die bei geeigneter Anregung Licht emittiert und mindestens ein Atom aus der Gruppe Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthält.

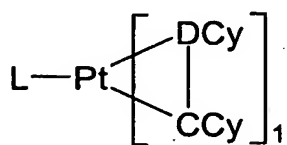
11. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Emitter B mindestens eine Verbindung der Formel (16) bis (19),



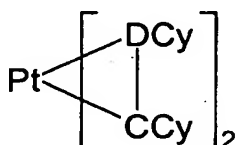
Formel (16)



Formel (17)



Formel (18)



Formel (19)

worin

DCy eine cyclische Gruppe ist, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten  $R^8$  tragen kann. Die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung mit einander verbunden; CCy eine cyclische Gruppe ist, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclischen Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum ein oder mehrere Substituenten  $R^8$  tragen kann;

$R^8$  gleich oder verschieden und bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I,  $\text{NO}_2$ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>4</sup>, -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>- oder -CONR<sup>6</sup>-ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste  $R^5$  substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten  $R^8$ , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; ist,

L ein zweizähnig, chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Di-ketonat-ligand, ist

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  gleich oder verschieden ist und bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, eingesetzt wird.

12. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial ein oder mehrere Polymere oder Dendrimere enthält.

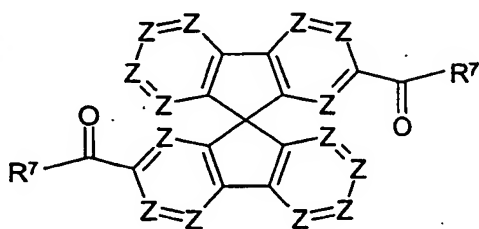
13. Mischung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert ist.

14. Mischung gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-carbazole, Poly-vinylcarbazole, Polythiophene oder auch aus Copolymeren, die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, ausgewählt ist.

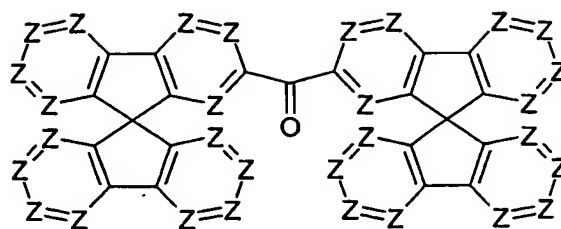
15. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung zwischen 1 bis 99 Gew.% an Emitter B bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter B und Matrix-

material A enthält.

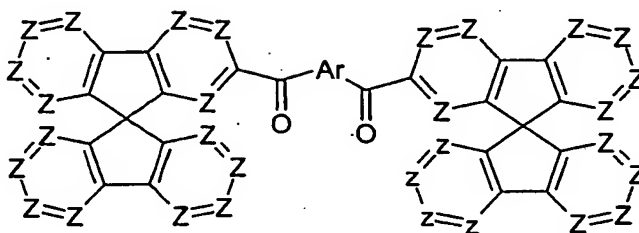
16. Verbindungen gemäß Formel (10) bis (15)



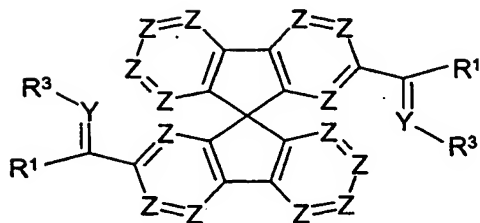
Formel (10)



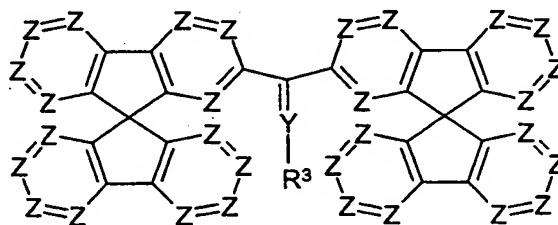
Formel (11)



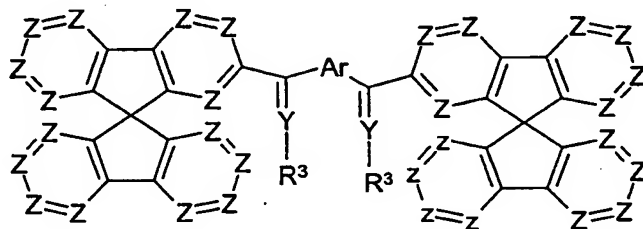
Formel (12)



Formel (13)



Formel (14)



Formel (15)

bei denen

Ar eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 40 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R<sup>1</sup>, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR<sup>1</sup> oder N ist;

Y bei jedem Auftreten für N steht;

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, CN, Br, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -HC=CH-, C=O, C=S, C=Se, C=NR<sup>4</sup>, -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>- oder -CONR<sup>6</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I ersetzt sein können und die durch einen oder



mehrere, nicht aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten  $R^1$ , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können; oder eine Gruppe  $B(OR^4)_2$ ;  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere dieser Substituenten auch ein weiteres Ringsystem aufspannen können.

$R^7$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ist und für einen Rest  $R^1$  steht, ist.

17. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens eine Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 und/oder eine Verbindung gemäß Anspruch 16.

18. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Organische Leuchtdiode (OLED), eine Organische Integrierte Schaltung (O-IC), einen Organischen Feld-Effekt-Transistor (OFET), einen Organischen Dünnschichttransistor (OTFT), eine Organische Solarzelle (O-SC) oder eine Organische Laserdiode (O-Laser) handelt.

19. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 17 und/oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass das elektronische Bauteil eine Organische Leuchtdiode (OLED) ist, die mindestens eine Lochinjektionsschicht und/oder mindestens eine Lochtransportschicht und/oder mindestens eine Lochblockierschicht und/oder eine mindestens Elektronentransportschicht und/oder mindestens eine Elektroneninjectionsschicht und/oder weitere Schichten enthält.

20. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 ohne Verwendung einer separaten Lochblockierschicht direkt an eine Elektronentransportschicht grenzt.

21. Elektronisches Bauteil gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 ohne Verwendung einer separaten Lochblockierschicht und einer separaten Elektronentransportschicht direkt an eine Elektroneninjectionsschicht oder an die Kathode grenzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

THIS PAGE BLANK (USFIC)